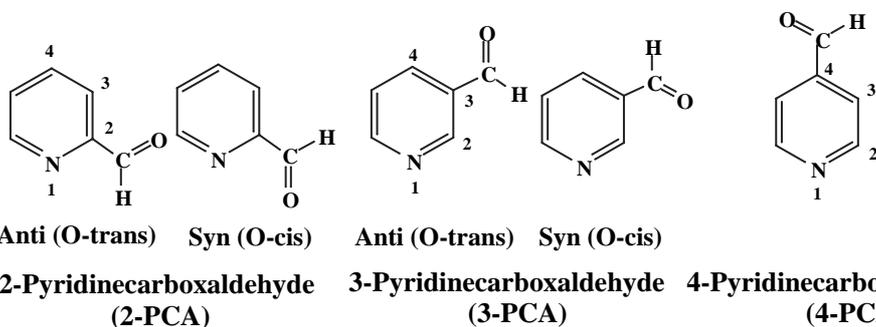


## 1B14 2-, 3-, 4-ピリジンカルボキシアルデヒド気体の回転異性体の 発光と電子状態準位

伊藤 隆夫 (広島大院・総合科学)

【序】一般に芳香族分子の各回転異性体の電子状態準位は互いに近接しており(10~100 cm<sup>-1</sup>程度)分難困難の場合が多いが、本研究ではピリジンカルボキシアルデヒド(PCA)気体の三種の構造異性体(2-, 3-, 4-置換体)の発光、励起、吸収スペクトルを測定し、2-と3-置換体の個々の回転異性体の気相における基底状態 S<sub>0</sub>、最低一重項 S<sub>1</sub>、三重項 T<sub>1</sub>状態の各エネルギー準位を、赤外分光データと密度汎関数(DFT)計算結果を参考にして、気相のリン光と励起スペクトルの温度依存性から初めて決定した。



【実験と計算】PCA は市販品を真空蒸留し、測定試料セルには付加気体としてパーフルオロヘキサンを数100 Torr 添加した。発光と励起スペクトルはホトマル電子冷却と波高分別器付きの光子積算型の Spex-Jobin Yvon 分光光度計により測定した。発光と励起測定のスリット幅は 1.8 (500 nm で 7.1 cm<sup>-1</sup>) にした。DFT 計算には B3LYP:6-311++G(2df,2pd) を用いた。

【結果と考察】表記三構造異性体の発光と吸収は基本的にはベンズアルデヒドのものに酷似し、N 原子由来の<sup>1</sup>, <sup>3</sup> (n, \*) 状態は高エネルギーに位置するため見えない。発光スペクトルの温度依存性から、近接した励起状態分布が直接決定できる。発光の温度依存性から各回転異性体の励起状態間のエネルギー差を決定した。また、励起スペクトルには基底状態分布が反映されるので、励起スペクトルの温度依存性から基底状態分布が直接決定できる。励起スペクトルの温度依存性から基底状態での各回転異性体のエネルギー差 E を決定した ( $I_1/I_2 = \exp(-E/kT)$ )。リン光と蛍光の 0-0 帯は数 cm<sup>-1</sup> の誤差で決定できるので、基底状態でのエネルギー差から逆算して、各回転異性体の励起状態でのエネルギー差を求め、これを発光の温度依存性から求めた励起状態間のエネルギー差と比較し、一致している事を確認した。以上の二つの方法から互いに確認してエネルギー値を求めているので、値の信頼性は高いと考えられる。このようにして得た値を密度汎関数計算と赤外吸収データ(例えば回転異性体により C=O 伸縮波数が 5 cm<sup>-1</sup> 程度異なる。)から求めた値と比較し、回転異性体の帰属を行った。

3-PCA 気体のリン光、蛍光、励起の 0-0 帯で見られる二重構造(図1)は以下の理由から二つの回転異性体に由来すると結論した。1) 回転異性体の存在しない構造の分子ではこの種の二重構造がない。2) 二重構造帯のバンド間隔に対応する波数を示す振動状態は存在せず、結合音としては解釈できない。3) ホットバンドとしては強度が強すぎ、シ-クエンスバンドとしてはバンド間隔が開きすぎている。4) 励起と発光スペクトルに観測される二重構造のバンド位置が各々互いに良く一致する(シ-クエンスバンドやホットバンドではこのようなことは起きない)。

5) 励起と発光スペクトルに観測される二重構造帯の温度依存性から求めた基底状態の 3-PCA 気体の二つの回転異性体のエネルギー差が、DFT 計算から求めた値と一致する。得られた 3-PCA 気体のエネルギー関係を図 2 に示した。

2-PCA では 1 本の C=O 伸縮バンドとその結合音しか観測されなかったが、これは二つの回転異性体の基底状態でのエネルギー差が  $1400\text{ cm}^{-1}$  と高いためである。また、4-PCA では当然ながら 1 本の C=O 伸縮バンドとその結合音しか観測されない。

【文献】T. Itoh, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 10012.

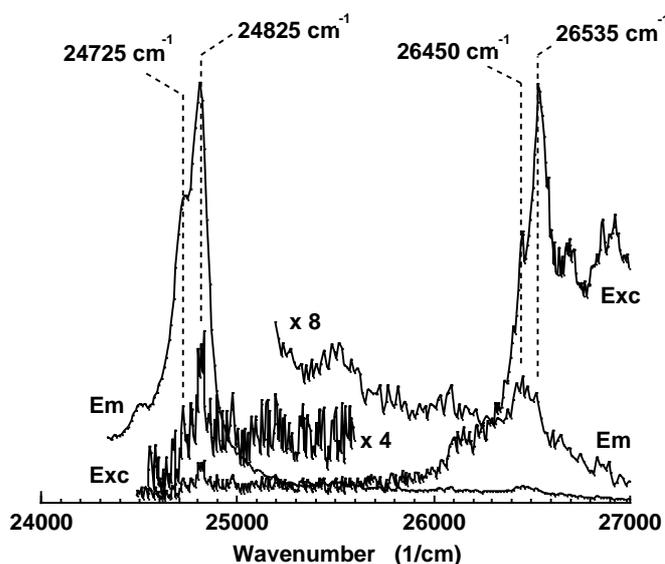


図 1 3-PCA 気体の発光と励起スペクトル (拡大図) 二つの回転異性体ピークが見える。

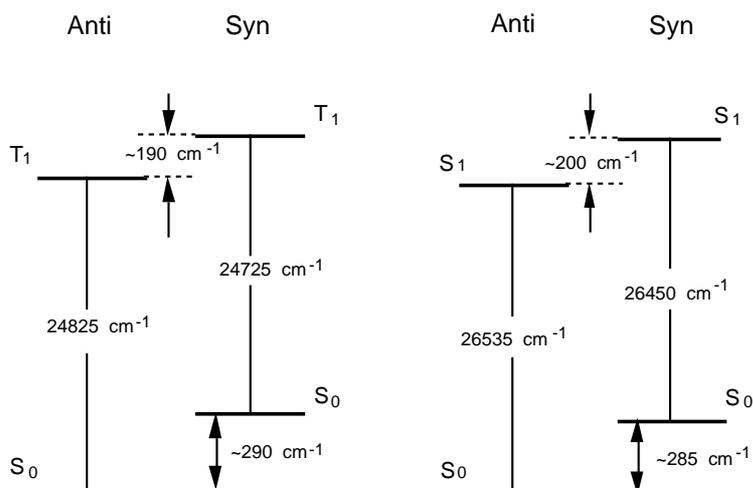


図 2 実験的に得た 3-PCA 気体の二つの回転異性体のエネルギー関係 (左、三重項 : 右、一重項)